

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/005656

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-196477  
Filing date: 02 July 2004 (02.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.3.2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                    2004年 7月 2日  
Date of Application:

出願番号                    特願2004-196477  
Application Number:

[ST. 10/C] :                    [JP2004-196477]

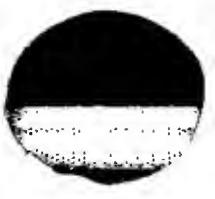
出願人                    住友化学株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月 23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 S10635JP01  
【提出日】 平成16年 7月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 67/08  
C07C 69/145

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社  
内 増本 勝久

【氏名】  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社  
内 板垣 誠

【氏名】  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

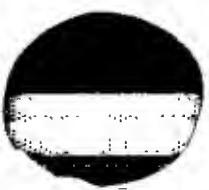
【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100113000  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中山 亨  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100119471  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 榎本 雅之  
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010238  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0212949

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 2】**

塩基触媒として、無機塩基を用いる請求項1に記載の酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 3】**

無機塩基として、アルカリ金属酢酸塩を用いる請求項2に記載の酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 4】**

アルカリ金属酢酸塩として、酢酸カリウムを用いる請求項3に記載の酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 5】**

塩基触媒の量が、3-メチル-2-ブテン-1-オールに対して0.01～0.2モル倍の範囲である請求項1に記載の酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 6】**

無溶媒で反応させることを特徴とする請求項1に記載の酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

**【請求項 7】**

請求項1において得られた粗製の酢酸3-メチル-2-ブテニルに工程(A)および/または(B)を施すことを特徴とする精製酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

(A) アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

(B) 塩基の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

【書類名】明細書

【発明の名称】酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酢酸3-メチル-2-ブテニルは、医農薬等の種々の化学品の原料として有用な化合物である。例えば、酢酸3-メチル-2-ブテニルとジアゾ酢酸エステルとを反応させることにより、合成ピレスロイドの中間体として重要なシクロプロパン化合物を得ることができる（例えば、非特許文献1参照。）。

【0003】

酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法としては、3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸との反応が一般的であり、例えば、過剰のアミン化合物の存在下に反応させる方法（例えば、非特許文献2および3参照。）、過塩素酸マグネシウムや塩化インジウム等の酸触媒の存在下に反応させる方法（例えば、非特許文献4および5参照。）等が知られている。しかし、前者の製造方法は、アミン化合物を過剰量用いることから、コスト面や生産性等の問題があり、後者の製造方法は、収率が低く不純物が多い点、あるいは触媒の入手性およびその取り扱いの点等で問題があり、いずれも工業的に満足できる製造方法とはいえないかった。

【0004】

【非特許文献1】Tetrahedron, 57, 6083-6088(2001)

【非特許文献2】J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 710-712(2002)

【非特許文献3】J. Org. Chem., 55, 5312-5323(1990)

【非特許文献4】Tetrahedron, 59, 7661-7668(2003)

【非特許文献5】Tetrahedron Letters, 44, 6749-6753(2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような状況のもと、本発明者らは、3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸との反応について鋭意検討したところ、塩基触媒の存在下に反応させることにより、効率よく、不純物の少ない酢酸3-メチル-2-ブテニルを安価に製造できる方法を見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、医農薬等の種々の化学品の原料として有用な酢酸3-メチル-2-ブテニルを安価に効率よく製造することが出来るため、工業的に有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明において、触媒として用いる塩基としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；例えば水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属炭酸塩；例えば炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカ

リ土類金属炭酸塩；例えば炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；例えば炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩；例えば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等のアルカリ金属酢酸塩；例えば酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属酢酸塩；例えば水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、炭酸水素アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム化合物；例えばピリジン、トリエチルアミン等のアミン化合物；などが挙げられ、かかる塩基の中でも、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属酢酸塩、アルカリ土類金属酢酸塩、アルミニウム化合物等の無機塩基が好ましく、なかでもアルカリ金属酢酸塩がより好ましく、反応液の性状が良好なことから酢酸カリウムがさらに好ましい。

#### 【0010】

かかる塩基の使用量は、3-メチル-2-ブテン-1-オールに対し、通常0.001～0.5モル倍の範囲である。塩基の使用量が少ないと反応が進行しにくく、塩基の使用量が多いと反応系が攪拌困難なスラリーとなることがあるため、好ましくは0.01～0.2モル倍程度の範囲である。

#### 【0011】

無水酢酸の使用量は、3-メチル-2-ブテン-1-オールに対し、通常1モル倍以上である。無水酢酸の使用量が少ないと反応が進行しにくく、無水酢酸の使用量が多いと反応後処理の際に酢酸の副生が多くなるため、好ましくは1～1.5モル倍程度の範囲である。

#### 【0012】

かかる反応は、通常、無溶媒で行うが、溶媒の存在下で実施してもよい。かかる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；例えばジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル溶媒；例えばアセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒；などが挙げられる。これらの溶媒を用いる場合の使用量は、特に限定されず、3-メチル-2-ブテン-1-オールに対し、通常100重量倍以下である。

#### 【0013】

本反応の反応温度は、通常0℃以上、反応系の沸点以下であるが、反応温度があまり低いと反応が進行しにくく、また反応温度があまり高いと原料や生成物の分解等副反応が進行する恐れがあるため、実用的な反応温度は20～80℃程度の範囲である。

#### 【0014】

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。また、反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

#### 【0015】

3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸および塩基触媒の混合順序は特に限定されず、例えば、3-メチル-2-ブテン-1-オールと塩基触媒との混合物中に無水酢酸を加えることによって実施することもできる。

#### 【0016】

反応後、反応で副生した酢酸は、反応混合物に水を加えて洗浄し、分液操作を行うことにより、そのほとんどを除去することができる。また、その際に、残存した無水酢酸が加水分解され、酢酸となって除去される。かかる水洗浄の操作温度は、通常0～80℃である。この操作温度が低いと無水酢酸の加水分解が進行しにくく、操作温度が高いと生成した酢酸3-メチル-2-ブテニルが加水分解される恐れがあるため、好ましくは10～50℃程度の範囲である。水洗浄の時間は、通常5分～10時間程度の範囲である。

#### 【0017】

かくして得られた有機層の主成分は酢酸3-メチル-2-ブテニルであり、そのまま用いてもよいが、必要に応じて蒸留処理等の通常の精製手段によって、さらに精製してもよい。

### 【0018】

また、得られた有機層には、酢酸等のカルボン酸類および／または3-メチル-2-ブテナール等のアルデヒド類などの、蒸留処理では除去が困難な不純物が含まれることがあり、使用する際にこれらの不純物が種々の悪影響を与える場合には、以下の工程（A）および／または（B）を施すことによって、それらの不純物を除去し、精製酢酸3-メチル-2-ブテニルを得ることが好ましい。

（A）アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

（B）塩基の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

### 【0019】

これらの操作は、得られた有機層をそのままで、または水と混和しない有機溶媒の存在下に実施してもよい。水と混和しない有機溶媒としては、上記したものと同様のものが例示される。

### 【0020】

工程（A）において、有機層をアルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液で処理するとは、通常、攪拌・混合することにより実施され、それらの混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

### 【0021】

アルカリ金属亜硫酸水素塩としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等が挙げられる。かかるアルカリ金属亜硫酸水素塩の使用量は、アルデヒド類に対して、通常1モル倍以上であればよく、上限は特に制限されない。

### 【0022】

アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液の濃度は、通常0.5～20重量%の範囲であり、好ましくは1～10重量%程度の範囲である。混合温度は、通常0～100℃の範囲であり、好ましくは10～60℃程度の範囲である。混合時間は、通常5分～5時間程度の範囲である。

### 【0023】

工程（B）において、有機層を塩基の水溶液で処理するとは、通常、攪拌・混合することにより実施され、それらの混合順序は特に限定されず、二層が完全に混合する程度に十分に攪拌することが好ましい。

### 【0024】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；などが挙げられ、酢酸3-メチル-2-ブテニルの加水分解抑制の観点で、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属炭酸水素塩の使用が好ましく、また同様に、かかる塩基の使用量も、カルボン酸類に対して、通常1～5モル倍以上程度の範囲で目的を達成することができる。

### 【0025】

塩基の水溶液の濃度は、通常0.5～20重量%の範囲であり、好ましくは1～10重量%程度の範囲である。混合温度は、通常0～50℃の範囲であり、好ましくは5～30℃程度の範囲である。混合時間は、通常5分～2時間程度の範囲である。

### 【0026】

かかる処理を行った後に、有機層と水層を分離することにより、有機層として酢酸3-メチル-2-ブテニルを得ることができる。得られた酢酸3-メチル-2-ブテニルに含まれる酢酸等のカルボン酸類は、通常0.1重量%以下程度である。カルボン酸類の除去をさらに十分に行う目的および残存塩基により酢酸3-メチル-2-ブテニルの加水分解

が進行することを抑制する目的において、得られた有機層を水で処理し、有機層と水層を分離して有機層を得ることが好ましい。この場合の水の使用量、混合温度および混合時間は、上記の処理方法に準じて実施すればよい。

### 【0027】

上記工程（A）および／または（B）は除去する目的の不純物の種類により、一方の工程のみ実施することもできるし、もちろん両方の工程を実施してもよい。つまりアルデヒド類の除去を目的とする場合には工程（A）を実施すればよく、カルボン酸類の除去を目的とする場合には工程（B）を実施すればよい。両方の工程を実施する場合の工程の順番は特に制限されず、工程（A）を実施した後に工程（B）を実施してもよいし、その逆の順番でもよい。ただし、工程（A）において亜硫酸ガス等の酸性物質が残存する可能性があり、かかる酸性物質を除去する目的で工程（A）を実施した後に工程（B）を実施することが好ましい。また、工程（A）のみを実施する場合には、前記した残存する可能性のある亜硫酸ガス等の酸性物質を除去する目的で、得られた酢酸3-メチル-2-ブテニルに不活性ガスを吹き込んでもよい。

### 【0028】

かくして得られる精製酢酸3-メチル-2-ブテニルは、そのまま用いてもよいが、必要に応じて蒸留処理等の通常の精製方法によって、さらに精製してもよい。

### 【実施例】

#### 【0029】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

実施例において、酢酸3-メチル-2-ブテニルおよびそれに含まれる不純物の割合は、いずれもガスクロマトグラフィ面積百分率（以下、GC面百と略記する。）により求めた。

#### 【0031】

##### 実施例1（反応工程）

窒素雰囲気下に、3-メチル-2-ブテン-1-オール（含量：98重量%）140.6 g（1.60モル）と酢酸カリウム（含量：97重量%）16.2 g（0.16モル）とを混合し、48～52℃に加温し、無水酢酸（含量：97重量%）176.8 g（1.68モル）を5時間かけて滴下し、その後、同温度で6時間攪拌を続けた。反応混合物をガスクロマトグラフィ内部標準法により分析したところ、酢酸3-メチル-2-ブテニルの収率は96.4%であった（3-メチル-2-ブテン-1-オール基準）。反応混合物を28～32℃に冷却し、水35.2 gを1時間かけて滴下した後、水105.5 gを加え、同温度で1時間攪拌を続けた。反応混合物を静置分液し、酢酸3-メチル-2-ブテニルを含む有機層261.5 gを得た。

<GC面百>酢酸3-メチル-2-ブテニル：92.67%

3-メチル-2-ブテナール：0.06%

酢酸：6.49%

#### 【0032】

##### 実施例2（精製工程）

該有機層に、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液83.7 gを加え、20～30℃で1時間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水70.3 gを加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層を15～25℃に冷却し、同温度で、30%炭酸カリウム水溶液44.9 gを滴下した後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液67.3 gを加え、同温度で30分間攪拌した後、静置分液し、有機層を得た。該有機層に、水70.3 gを加え、同温度で30分間攪拌洗浄した後、静置分液した。得られた有機層を、窒素雰囲気下に蒸留し、酢酸3-メチル-2-ブテニルの無色のオイル193.3 gを得た。精製後の収率は、89.1%であった（3-メチル-2-ブテン-1-オール基準）。沸点は70～71℃/5 kPa、水分は53 ppmであった。

<GC面百>酢酸 3-メチル-2-ブテニル：99.24%  
3-メチル-2-ブテナール：0.01%  
酢酸：検出されず。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 工業的に有利な酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法を提供すること。

【解決手段】

3-メチル-2-ブテン-1-オールと無水酢酸とを塩基触媒の存在下に反応させることを特徴とする酢酸3-メチル-2-ブテニルの製造方法。

ここで、塩基触媒としては無機塩基を用いることが好ましく、なかでもアルカリ金属酢酸塩がより好ましい。

また、以下の工程（A）および／または（B）を施すことにより、得られた粗製の酢酸3-メチル-2-ブテニルを精製することもできる。

（A）アルカリ金属亜硫酸水素塩の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

（B）塩基の水溶液で処理し、有機層を分取し、該有機層から酢酸3-メチル-2-ブテニルを回収する工程

【選択図】 なし

特願 2004-196477

## 出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社

2. 変更年月日 2004年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都中央区新川二丁目27番1号  
氏 名 住友化学株式会社